

# Verfahren zur Stabilisierung und Dispergierung von Pflanzenölen, die mehrfach ungesättigte Fettsäurereste enthalten, mittels gamma-Cyclodextrin sowie derart hergestellte Komplexe und ihre Verwendung

Publication number: JP11506496T

Publication date: 1999-06-08

Inventor:

Applicant:

Classification:

- international: A61K8/60; A61K8/37; A61K8/73; A61K8/92; A61K8/96; A61K8/97; A61K47/48; A61Q5/02; A61Q19/00; A61Q19/10; C08B37/00; C11B5/00; A61K8/30; A61K8/72; A61K8/92; A61K8/96; A61K47/48; A61Q5/02; A61Q19/00; A61Q19/10; C08B37/00; C11B5/00; (IPC1-7): A61K7/00; C11B5/00

- European: A61K8/73T; A61K8/92C; A61K47/48W18B; A61Q5/02; A61Q19/00; A61Q19/10; C08B37/00M2B2; C11B5/00F; Y01N2/00

Application number: JP19970534924T 19970327

Priority number(s): DE19961012658 19960329; WO1997EP01581 19970327

Also published as:

- WO9736972 (A1)
- EP0889944 (A1)
- US6025510 (A1)
- EP0889944 (A0)
- DE19612658 (A1)

[more >>](#)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for JP11506496T

Abstract of corresponding document: **DE19612658**

A process is disclosed for stabilising and dispersing vegetable oils which contain polyunsaturated fatty acid radicals by means of gamma -cyclodextrin, as well as the thus obtained complexes and their use. In this process for stabilising vegetable oils having a high proportion of triacylglycerines and containing polyunsaturated fatty acids, cyclodextrin is mixed with vegetable oil and so a cyclodextrin/vegetable oil complex is formed. This process is characterised in that gamma -cyclodextrin is used to form complexes with vegetable oils.

Data supplied from the [esp@cenet](mailto:esp@cenet) database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表平11-506496

(43)公表日 平成11年(1999)6月8日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 11 B 5/00  
// A 61 K 7/00

識別記号

F I  
C 11 B 5/00  
A 61 K 7/00  
F  
K

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 20 頁)

(21)出願番号 特願平9-534924  
(86) (22)出願日 平成9年(1997)3月27日  
(85)翻訳文提出日 平成10年(1998)9月28日  
(86)国際出願番号 PCT/EP97/01581  
(87)国際公開番号 WO97/36972  
(87)国際公開日 平成9年(1997)10月9日  
(31)優先権主張番号 19612658.4  
(32)優先日 1996年3月29日  
(33)優先権主張国 ドイツ (DE)  
(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE,  
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,  
MC, NL, PT, SE), CA, JP, NO, US

(71)出願人 ワツカ—ケミー ゲゼルシャフト ミツ  
ト ベシュレンクテル ハフツング  
ドイツ連邦共和国 ミュンヘン ハンス-  
ザイデルーブラツツ 4  
(72)発明者 トーマス ヴィマー  
ドイツ連邦共和国 マルクトゥル フリュ  
ーリングスシュトラーセ 5  
(72)発明者 マルリース レギールト  
ドイツ連邦共和国 ミュンヘン ザイツシ  
ュトラーセ 19  
(72)発明者 イエンス一ペーター モルデンハウアー  
ドイツ連邦共和国 ブルクハウゼン フォ  
ンペイアーシュトラーセ 14  
(74)代理人 弁理士 矢野 敏雄 (外3名)

(54)【発明の名称】 ポリ不飽和脂肪酸基を含有する植物油の、 $\gamma$ -シクロデキストリンを用いた安定化法および分散法

(57)【要約】  
シクロデキストリンと植物油とが混合され、こうしてC  
D／植物油複合体が形成されることによって、ポリ不飽  
和脂肪酸を含有するトリアシルグリセリンの高い含量を  
有する植物油を安定化させる方法、この場合、この方法  
は $\gamma$ -シクロデキストリンが植物油の複合体形成のため  
に使用されることによって特徴付けられる。

## 【特許請求の範囲】

1. 水性媒体中にポリ不飽和脂肪酸を含有するトリアシルグリセリンの高い含量を有する植物油を分散させる方法において、 $\gamma$ -シクロデキストリン／植物油複合体の形の植物油を使用することを特徴とする、植物油の分散法。
2. 植物油とCDとの重量比が、1:10～1:0.5である、請求項1記載の方法。
3. 凝固点を上回り、80℃までの温度範囲で複合体形成を実施する、請求項1または2記載の方法。
4. 混合時間が1時間ないし数日間である、請求項1から3までのいずれか1項記載の方法。
5. 複合体形成を保護ガス雰囲気（窒素またはアルゴン）下に行う、請求項1から4までのいずれか1項記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

ポリ不飽和脂肪酸基を含有する植物油の、 $\gamma$ -シクロデキストリンを用いた安定化法および分散法

本発明は、ポリ不飽和脂肪酸基を含有する植物油を、 $\gamma$ -シクロデキストリンを用いて安定化および分散させる方法、ならびにこうして製造された複合体およびその使用に関する。

シクロデキストリンは、 $\alpha$  (1~4) 結合した無水グルコース単位6、7または8個から構成されている環状オリゴサッカリドである。例えば酵素的でんぶん変換によって製造される $\alpha$ -シクロデキストリン、 $\beta$ -シクロデキストリンまたは $\gamma$ -シクロデキストリンは、その疎水性キャビティの直径が異なり、かつ一般的に多数の親油物質を包接するために適当である。

植物油は主に、単一および混合されたトリアシルグリセリンからなり、グリセリンを用いてエステル化され、飽和された、モノ不飽和またはポリ不飽和の、炭素原子18以下の鎖長を有する天然脂肪酸基から構成されている。

ポリ不飽和脂肪酸を含有するトリアシルグリセリンの高い含量を有する植物油は、植物油の皮膚保護の性質が化粧品中に利用される（スキンケア）有用な物質である。その上、この植物油は食品の範囲内で必須脂

肪酸の供給のために使用される。

この油の幅広い使用にとっての主要な問題は、空気酸素、熱および微生物に対する、殊に光の作用下での過敏性にあり、この場合には、過酸化物が形成される（不飽和脂肪酸基の自動酸化）。C-C二重結合の位置で自動酸化が行われ、これは最初に過酸化物の形成をまねき、次にアルデヒド、ケトンおよび酸をまねく。二次反応では異性体化および重合が発生する。

過酸化物価（POZ）によって表される過酸化物含量は、植物油に対する決定的な品質の判定基準である。高い過酸化物価を有する油は腐敗臭を発し、かつ使用については使用不可能である。過酸化物価は進行性酸化過程もしくは脂質過酸化物の量のことを教えてくれる。色彩変化およびにおいの変化は、植物油の不安定化に関する他の特徴である。

不飽和トリアシルグリセリンの不安定化によって生じる過酸化物は、処方物の望ましくない毒性ポテンシャルを高める。その上一連の化粧用の望ましい効果が一不安定化によって一減少され、ないしは除去される：このためには例示的に次のものが挙げられる：

ポリ不飽和脂肪酸、例えばリノール酸および $\gamma$ -リノレン酸は、細胞膜もしくは皮膚脂質中で一エルボ構成（シス構成を有するC-C二重結合）を用いて一移動構造体および可撓構造体を形成することによって、高い皮膚弾性を生じさせる。ポリ不飽和脂肪酸の高い

含量によって、皮膚脂質の高いパッキング密度が達成され、このことは皮膚のバリア機能の増強を生じ、かつこのことはさらに表皮移行性水分損失の減少を生じる。細胞増殖は高められる。自動酸化によって、C-C二重結合の数、ひいては、移動性および可撓性の原因となる構造体の数が減少される。

不飽和トリアシルグリセリンを含有する油の化粧用使用とともに、医薬品としてまたは合成食品としての外用的または経口的使用を挙げることもできる。所定の不飽和脂肪酸、例えばリノール酸または $\gamma$ -リノレン酸は、哺乳動物の組織体には絶対に必要なものであり、すなわちこれらの脂肪酸は組織体から合成することができず、したがって外部から供給されなくてはならないので必須のものである。

次の方法は、ポリ不飽和脂肪酸を含有する植物油をシクロデキストリンを用いて安定させるため、公知技術水準から公知のものである：

CA:107:22242kには、コレステリン-減少性-食品が記載されており、この場合には、 $\gamma$ -リノレン酸が $\alpha$ -シクロデキストリンと一緒に処方されている。

CA:107:133049xの記載からは、 $\gamma$ -リノレン酸70%の含量を有するトリアシルグリセリンの $\beta$ -シクロデキストリン複合体を含有する乳または粉乳が公知である。

CA:87:116647sには、モノアシルグリセリン、ジアシルグリセリ

ンおよびトリアシルグリセリンを有する $\alpha$ -シクロデキストリンおよび $\beta$ -シクロデキストリンからなるシクロデキストリン包接化合物、例えば大豆油が記載されている。

CA: 108:220598の場合には、40℃で1ヶ月間トリアシルグリセリン- $\beta$ -シクロデキストリン複合体を貯蔵後、複合体形成されていないトリアシルグリセリンに対して、約50%を上回る過酸化物形成の減少が見い出されている。

ケミカルアブストラクツCA: 108:192767yには、 $\beta$ -シクロデキストリン中への包接によって、マツヨイグサ油中の $\gamma$ -リノレン酸を安定化させることが記載されている。

CA: 113:217812の場合には、 $\beta$ -シクロデキストリンは皮膚化粧用の処方物中で脂肪酸の乳濁液の性質を改善させるために使用される。

ケミカルアブストラクツCA: 107:46327tには、 $\gamma$ -リノレン酸の $\beta$ -シクロデキストリン複合体を含有する、治療用飲料が記載されている。

Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry 16(1993)、339~354ページ中には、遊離油に対する $\alpha$ -シクロデキストリン複合体および $\beta$ -シクロデキストリン複合体としての亜麻仁油の安定化が、ワールブルク装置中の酸素の摂取によって証明さ

れている。この場合、特に有利であるとして、 $\alpha$ -シクロデキストリンの使用が開示されている。342ページ、下から3段落目では、著者たちは線状脂肪酸が遊離で、ならびにグリセリンエステルとして、 $\alpha$ -シクロデキストリンである最小のキャビティを有するシクロデキストリンを用いて、最も安定な複合体を形成することを示唆している。

本発明の課題は、ポリ不飽和脂肪酸を含有するトリアシルグリセリンの高い含量を有する植物油を、酸化分解に対して安定化させることができるように方法を提供することである。

本発明のもう1つの課題は、植物油を水性媒体中で分散させることができるような方法を提供することであった。

これらの課題は、シクロデキストリンと植物油とが混合され、こうしてCD／植物油複合体が形成される方法によって解決されるが、この場合、 $\gamma$ -シクロデキストリンは植物油の複合体形成に使用されることによって特徴付けられる。

$\gamma$ -シクロデキストリンの使用によって、 $\alpha$ -シクロデキストリンまたは $\beta$ -シクロデキストリンの使用の場合よりも良好に植物油の安定化を達成させることができる。

公知技術水準の文献中には、植物油の複合体形成、分散または安定化のために $\gamma$ -シクロデキストリンを

使用することは記載されていない。Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry 16(1993)、339～354ページは、既に前述のように、ほとんどこのような目的に $\alpha$ -シクロデキストリンを使用することを示唆している。最小のキャビティを有するシクロデキストリンの有利な使用の前記教示は、当業者をむしろ本発明による教示から、すなわち最大のキャビティを有するシクロデキストリンの使用から遠ざけるものである。

植物油を $\gamma$ -CD中に包接させることによって、水または水溶液中での植物油の顕著な分散が可能になる。

ポリ不飽和脂肪酸を含有するトリアシルグリセリンの高い含量を有する植物油は、例えばリノール酸または $\alpha$ -リノレン酸および $\gamma$ -リノレン酸の含量によって定義される。このような植物油の例は次のものである：麦芽油、ルリジサ油、マツヨイグサ油、黒スグリ油、亜麻仁油、ひまわり油、堅果油（アーモンド、落花生）、オリーブ油。

本発明による方法は、殊に50%を上回るポリ不飽和脂肪酸の含量を有する植物油の安定化および分散に適当である。

トリアシルグリセリンの脂肪酸の組成物は、公知の方法でガスクロマトグラフィーによって相応するメチルエステルを分析することにより測定される。

植物油は公知の方法で、例えば圧搾、蒸留または有機溶剤を用いた抽出によって取得される。典型的な脂肪酸のプロフィールは次の表中で明白である：

第1表

脂肪酸	マツヨイグサ油	ルリジサ油	黒スグリ油
パルミチン酸	6 - 10 %	9 - 13 %	6 %
ステアリン酸	1.5 - 3.5 %	3 - 5 %	1 %
油酸	6 - 12 %	15 - 17 %	10 - 12 %
リノール酸	74.2 %	40.4 %	48 %
リノレン酸	8 - 12 %	19 - 25 %	30 %
その他	< 1 %	< 4 %	< 3 %

驚くべきことに、植物油は $\gamma$ -シクロデキストリンを用いた複合体形成によって有利に安定化され、ひいては分散されうることが判明した。 $\alpha$ -シクロデキストリンおよび $\beta$ -シクロデキストリンと比較して、不飽和化合物の明らかに高い安定化が見い出された。 $\gamma$ -CD処方物の過酸化物価は、空気酸素での貯蔵後（例3）、 $\alpha$ -CDおよび $\beta$ -CDの場合に達成された過酸化物価未満であった。

したがって本発明は、ポリ不飽和脂肪酸を含有するトリアシルグリセリンの高い含量を有する植物油と $\gamma$ -CDとの複合体にも該当する。

意外なことに植物油と $\gamma$ -CDとの複合体形成によって、水性系中での安定な分散体が得られる。複合体

の有利な粒度は、約10~100 $\mu$ mである。

この分散液の場合、油対水の比は有利に1未満である（水中油形乳濁液）。

従って本発明は、水性系中の植物油/ $\gamma$ -CD複合体の水中油形乳濁液にも関する。

植物油と $\gamma$ -CDとの複合体は、公知の方法で製造されてよい。このことは例えば、溶液、懸濁液からペースト法または混練法（Cyclodextrin Technology; J. Szejtli, Kluwer Academic Publishers, 1988, 87~90ページ）を用いて行われてよい。

濃縮された $\gamma$ -CD水溶液からの製造は、有利であることが判明した。さらに、 $\gamma$ -CD水溶液に植物油が添加される。（植物油添加前の）水溶液のCD濃度

は、有利に5～50重量%である。特に有利には20～50重量%のCD濃度である。

植物油とCDとの重量比は有利に1:20～1:0.3、特に有利に1:10～1:0.5である。

植物油および $\gamma$ -CD/ $\gamma$ -CD溶液は、少量ずつまたは連続的に混合される。

成分は強力に混合され、すなわち稠度に応じて強力に攪拌されるか、または混練される。

このことは有利に凝固点を上回り80℃までの温度範囲内で行われる。特に有利には、20～60℃、ことに約30～50℃で作業される。混合時間は温度に依存し、かつ有利に数時間から数日間である。一般に

は10～30時間の混合時間で十分である。

複合体形成は、有利に常圧未満で行われる。

有利には、複合体形成は保護ガス雰囲気（窒素またはアルゴン）下に行われる。

水に難溶性の複合体は直接、反応混合物の形で使用されてよい。しかし複合体は、それぞれ常用の処置法に相応して濾過、遠心分離、乾燥、粉碎、篩別、精査、造粒、ペレット化によっても、単離され、かつ加工されてよい。

例えば化粧用の処方物中での使用目的に応じて、なお他の物質が $\gamma$ -シクロデキストリン複合体に添加されてよい。すなわち、例えば界面活性剤、洗濯活性添加剤、手入れ用添加剤、自己褐色化添加剤、濃稠化剤、保存剤、安定化剤、乳化剤、芳香剤、染料、酸化防止剤、ビタミン、UVフィルター、シリコーン油が添加されてよい。物質の添加は、複合体形成中または複合体形成後に行われてよい。

有利には複合体形成に引き続き、添加が行われる。

本発明によるポリ不飽和脂肪酸を含有するトリアシルグリセリンを有する植物油の複合体の使用は、水中油形乳濁液の型の均質な化粧用調剤もしくは製薬学的調剤をもたらし、これらは長期にわたって貯蔵安定性であり、分離せず、かつ有

利には高い粘度かつその場合に一定の粘度を有する。

本発明による複合体もしくは分散液は、例えば浴用

調剤（塩、シャワー浴剤、およびバブルバス剤）、化粧用分散液（クリーム、マスク、乳液、パウダー、デオドラント）、装飾用化粧品（メイクアップ、パウダー、リップスティック）、日光保護調剤、ヘアケア剤（シャンプー、リンス剤、パック）、制汗剤または石鹼の化粧用調剤中で使用されてよい。

第1図は、曲線1において、例5aから得られる $\gamma$ -シクロデキストリン複合体の過酸化物価を示す。曲線2では、例5bによるでんぶん粉剤の過酸化物価の増加が表されている。

次の例につき、本発明をさらに詳説する。

例1： $\alpha$ -CD、 $\beta$ -CD、 $\gamma$ -CDを用いたマツヨイグサ油の複合体形成

a)  $\alpha$ -CD 69.5 gと、蒸留水 162 mlとを攪拌し、95℃に加熱し、かつ窒素下に45℃に冷却した。この温度でマツヨイグサ油（過酸化物価（POZ）=2.9）20.0 gを添加し、かつ成分を24時間攪拌した。室温に冷却後、生じた複合体を吸引濾過し、真空中で乾燥させた。

b)  $\beta$ -CD 81.1 gと、蒸留水 189 mlとを攪拌し、95℃に加熱し、かつ窒素下に45℃に冷却した。この温度でマツヨイグサ油（過酸化物価（POZ）=2.9）20.0 gを添加し、かつ成分を24時間攪拌した。室温に冷却後、複合体を凍結乾燥によって単離した。

c)  $\gamma$ -CD 833.8 gを、温度制御された平面研磨容器中で蒸留水 194.5 mlと一緒に攪拌し、90℃に加熱し、かつ窒素下に45℃に冷却した。この温度でマツヨイグサ油（過酸化物価（POZ）=2.9）180.0 gを添加し、かつ成分を30時間攪拌した。室温への冷却後、生じた複合体を吸引濾過し、真空中で乾燥させた。

第2表は例1による複合体の組成物を示す。

第2表

複合体	収量 [g]	油含量 [%]	複合体形成直後 のPOZ	乾燥減量 [%]
1a)	40.5	36.3	3.1	3.4
1b)	102.7	20.0	4.2	11.2
1c)	802.1	22.6	3.7	10.5

## 例2：シクロデキストリン中に包接された油の過酸化物価の測定

複合体分解のためマツヨイグサ油-シクロデキストリン-複合体（例1a～cから得られる）それぞれ5 g～10 gを、メタノール90 mlと石油エーテル60 mlとからなる混合物中で室温で1時間攪拌した。溶解されていないシクロデキストリンを、濾過によって分離し、かつ最大30℃の真空中で溶剤を留去することによって遊離油を単離した。こうして得られた油を用いて、DAB 10による過酸化物価の測定を、ヨ

ウ素滴定によって実施した。

例3： $\alpha$ -CD複合体、 $\beta$ -CD複合体、 $\gamma$ -CD複合体としてのマツヨイグサ油の貯蔵安定性の測定

$\alpha$ -CD、 $\beta$ -CD、 $\gamma$ -CDを有するマツヨイグサ油の複合体（例1a～cによる）それぞれ50 gを、平らなペトリ皿中に充填し、かつ日中の室温（窓の下枠）で貯蔵した。表面では強い酸化（黄変）が生じるので、攪拌によって、封鎖された油の過酸化物価の測定前に（例2と同様）試験体を均質化した。第3表および第4表中には、過酸化物価、異なった貯蔵時間後の外観および臭いをまとめた。低い過酸化物価、少ない臭気および不十分な着色によって判明する安定化の効果は、 $\gamma$ -CD複合体の場合に最も顕著である。

第3表：22日間貯蔵

複合体	過酸化物価 POZ	外 観	臭 い
1a)	115	ほとんど白	軽い腐敗臭
1b)	209	黄色	明らかな腐敗臭
1c)	83	白	臭いの中性

第4表：38日間貯蔵

複合体	過酸化物価 POZ	外 観	臭 い
1a)	159	帯黄色	腐敗臭
1b)	251	強い黄色	強い腐敗臭
1c)	113	白	ほぼ臭いの中性

例4：麦芽油と $\gamma$ -CDとの複合体形成

乾燥した $\gamma$ -CD 657.9 g を40℃で蒸留水3000 ml 中で溶解した。引続き、50分間で麦芽油355 g を少量ずつ添加した。成分を40℃で8時間、25℃で64時間さらに攪拌した。その後生じた複合体を濾別し、生成物を35℃で真空中で乾燥させた。

例5： $\gamma$ -CD複合体とマツヨイグサ油のでんぷん粉剤との比較

5a： $\gamma$ -CD 100 g を50℃で蒸留水200 ml 中で溶解した。マツヨイグサ油5 g の添加後、反応混合物を16時間攪拌し、かつ混合物を凍結乾燥させた。収量：5 %の油含量を有し、102 g。

5b：約5 %の油含量を有する均質な粉末が得られるまで、ジャガイモでんぶん100 g を、乳鉢中でマツヨイグサ油5 g と一緒に強力に磨碎した。

$\gamma$ -CD複合体(5a) およびでんぶん粉剤(5b) それぞれ50 g を、ペトリ皿中に充填し、かつ乾燥箱中37℃で貯蔵した。数日ないし数週間の間隔で、物質5a および5b の約10 g の試験体を引き出し、例2に記載されたように、マツヨイグサ油の過酸化物価を測定した。

第1図に明らかなように、 $\gamma$ -シクロデキストリン中に包接する場合、数週間の期間にわたって油の極めて良好な安定化が達成され、一方では比較して、でん

ぶん粉剤の場合、時間の経過につれて油の自動酸化が進行した。

例6：ルリジサ油と $\gamma$ -CDとの複合体形成

蒸留水200ml中に $\gamma$ -CD 80.0 gの溶液に、40℃で2~3分間ルリジサ油17.3 gを添加した。分散装置（ウルトラートゥラックス（Ultra-Turrax））を用いて30分間よく混合した後、混合物を40℃で24時間、その後室温で12時間攪拌し、かつ沈殿した複合体を濾別した。収量は6.5%の湿分含量を有し、81.7 gであった。油含量は、乾燥物質に対して19.4%に達した。

例7：黒スグリ油と $\gamma$ -CDとの複合体形成

$\gamma$ -CD 104.3 gを95℃に加熱しながら蒸留水130ml中に溶解し、窒素供給下に40℃に冷却した。この温度で黒スグリ油22.5 gを添加し、遊星形ミキサー中で20時間ペースト状成分を混練した。ペーストを35℃の真空乾燥炉中で1~3 mmHgの圧力で乾燥させた。引き続き、乾燥した複合体を実験室用混合器中で粉碎し、かつメッシュ幅200  $\mu$ mの篩を用いて篩別した。収量は7.4の過酸化物価（POZ）を有し、118 gであった。室温で2週間の貯蔵後、腐敗臭はまだ確認されなかった。

例8：麦芽油を有するオイルバブルバス

水	53 g
---	------

$\gamma$ -シクロデキストリン	16 g
---------------------	------

麦芽油	6 g
-----	-----

ヤシ脂アルコールエーテルスルフェート	23 g
--------------------	------

メチルパラベン	0.1 g
---------	-------

香料油	1.9 g
-----	-------

製造：

$\gamma$ -シクロデキストリン水溶液中に、30℃でN<sub>2</sub>ー洗浄しながら麦芽油を攪拌混入する。3時間の攪拌時間後、順次他の成分を混入し、かつ2時間さらに攪拌する。

例9：マツヨイグサ油を有する保湿ローション

水	62 g
---	------

γ-シクロデキストリン	1.4 g
マツヨイグサ油	3 g
シロキサンポリグリコシド	1.3 g
イソオクタデシルイソノナノエート	2 g
ワセリン	2 g
ラウレス (Laureth)	3 g
メチルパラベン	0.1 g
香料油	0.9 g

## 製造：

γ-シクロデキストリン水溶液中に、室温でN<sub>2</sub>ー洗浄しながらマツヨイグサ油を攪拌混入する。5時間の攪拌時間後、順次他の成分を混入し、かつ2時間さらに攪拌する。

## 例10：ヘアケアの性質、コンディショニングの性質

## を有するヘアシャンプー

水	5.2 g
γ-シクロデキストリン	8 g
黒スグリ油	2 g
ラウリル硫酸ナトリウム	1.9 g
ココアミドプロピルベタイン	1.0 g
ジメチコン (Dimethicone) DM350	2 g
コカミド (Cocamide) MEA	6 g
香料油	1 g

## 製造：

γ-シクロデキストリン水溶液中に、室温でN<sub>2</sub>ー洗浄しながら黒スグリ油を攪拌混入する。3時間の攪拌時間後、順次他の成分を混入し、かつ80分間さらに攪拌する。

## 例11：浴用塩、うるおいを残し、ケアする

ラウリル硫酸ナトリウム	2.0 g
-------------	-------

ナトリウムセスキカルボネート 40 g

例1cによりマツヨイグサ油を有する

$\gamma$ -シクロデキストリン複合体 40 g

前記の成分をボールミル中で30分間均質化する。

例12：ひまわり油と $\alpha$ -CDとの複合体形成

1000mlのガラスフラスコ内で、水650ml中に $\alpha$ -シクロデキストリン120gを溶解させ、かつひまわり油220gを添加する。KPG攪拌機を用いて、混合物を40℃で24時間攪拌する。水中油の

極めて微細な分散液が生じる。

観察結果：乳濁液の粘度（ブルックフィールド粘度計：10 rpm；軸S2、粘度310mPas）は、25℃で5日間にわたって貯蔵の場合も同一のままである。

約14日後、相の分離が観察されうる。

例13：ひまわり油と $\beta$ -CDとの複合体形成

例12と同様に実施、ただし $\beta$ -シクロデキストリン120gを用いる。

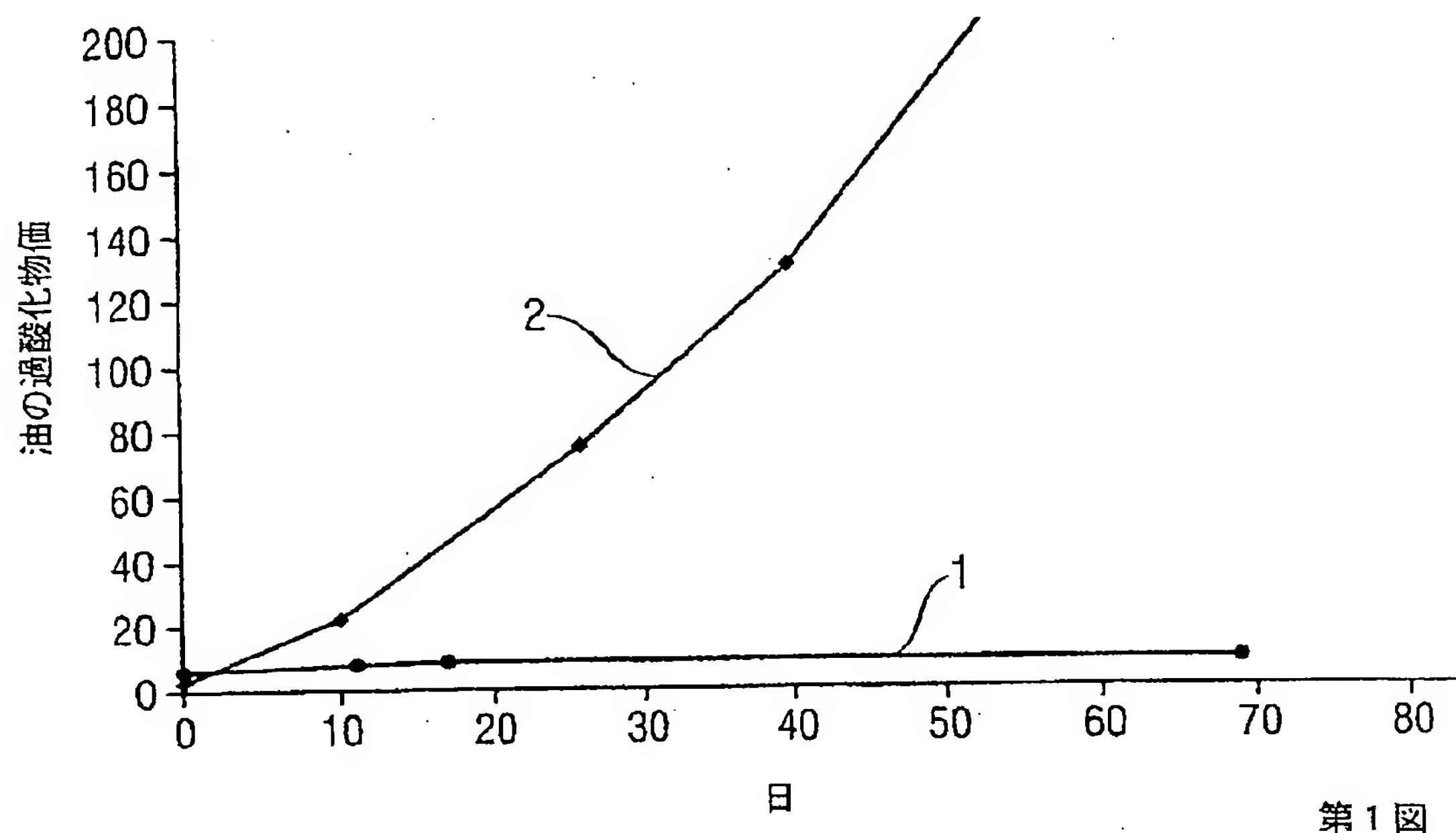
観察結果：開始時に水中油形の微細な分散液が生じる。粘度（ブルックフィールド、1aと同様）は、14日間で専ら簡単に100mPasから500mPasに上昇する。

例14：ひまわり油と $\gamma$ -CDとの複合体形成

例12と同様に実施、ただし $\gamma$ -シクロデキストリン120gを用いる。

観察結果：安定な水中油形乳濁液が生じる。粘度（開始値：350mPas）は、14日間でクリーム状の稠度になるまで強力に上昇する（粘度：25000mPas）。また4週間後にも、相分離は観察されない。

【図1】



第1図

## 〔国際調査報告〕

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 97/01581

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC 6 C11B5/00 C08B37/00 A61K7/00 A61K47/48		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C11B C08B A61K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>JOURNAL OF INCLUSION PHENOMENA AND MOLECULAR RECOGNITION IN CHEMISTRY, vol. 25, no. 1, 1996, DORDRECHT, NL, pages 213-216, XP002036271</p> <p>M. REGIERT ET AL.: "Application of gamma-cyclodextrin for the stabilization and/or dispersion of vegetable oils containing triglycerides of polyunsaturated acids" see the whole document</p> <p>---</p> <p>-/-</p>	1-10
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search  29 July 1997		Date of mailing of the international search report  07.08.97
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5813 Patentzaan 2 NL 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 cpo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Dekeirel, M

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l. Application No
PCT/EP 97/01581

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 470 452 A (STAROIL LTD) 12 February 1992 see column 1, line 1 - line 7 see column 2, line 17 - line 52 see column 3, line 5 - line 23 see column 3, line 36 - line 49 see example 7 see claims 1-10, 12, 14, 18, 19 ---	1-8, 10
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9541 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class 804, AN 95-317436 XP002036274 & JP 07 215 911 A (ENSUIKO SUGAR REFINING CO LTD), 15 August 1995 see abstract	1, 10
X	& PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 95, no. 11, 26 December 1995 & JP 07 215911 A (ENSUIKO SUGAR REFINING CO LTD), 15 August 1995, see abstract	1, 10
X	YUKAGAKU - JOURNAL OF THE JAPAN OIL CHEMISTS' SOCIETY, vol. 41, no. 3, 1992, JP, pages 203-206, XP002036272 K. ASAKURA ET L. : "Affinity of cyclodextrins to hydroperoxides" see page 203, column 2, paragraph 2 - page 204, column 2, paragraph 3 ---	1, 10
X	US 4 803 077 A (MITSUHASHI MASAKAZU ET AL) 7 February 1989 see column 1, line 55 - column 2, line 4 see example 6	1, 10
X	US 4 533 637 A (YAMANE ISAO ET AL) 6 August 1985 see claims 1-4, 6-9	1, 5, 6, 10
A	COLLOIDS AND SURFACES A, vol. 97, no. 3, 1995, AMSTERDAM, NL, pages 263-269, XP002036273 R. BRU ET AL.: "Aggregation of polyunsaturated fatty acids in the presence of cyclodextrins" see page 267, column 2, paragraph 4 - page 268, column 1, paragraph 3 ---	1, 10
		-/-

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 97/01581

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 392 608 A (PROCTER & GAMBLE) 17 October 1990 see page 3, line 39 - line 42 see page 6, line 56 see page 7, line 40 - page 8, line 17 see claims 1,9 -----	1,10
A	FR 2 596 617 A (ORSTOM) 9 October 1987 see page 3, line 24 - line 27 see claims 1,2,4,7 -----	1,10
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8751 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class B04, AN 87-359752 XP002036275 & JP 62 263 143 A (KAO CORP) , 16 November 1987 see abstract -----	1,10

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Int. Search Application No  
 PCT/EP 97/01581

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0470452 A	12-02-92	IT 1243192 B AT 128988 T CA 2047884 A DE 69113713 D DE 69113713 T ES 2079526 T JP 7002662 A US 5189149 A	24-05-94 15-10-95 10-02-92 16-11-95 21-03-96 16-01-96 06-01-95 23-02-93
US 4803077 A	07-02-89	JP 8026346 B JP 63022899 A AU 603113 B AU 7520987 A CA 1295249 A DE 3784392 A EP 0252760 A KR 9512612 B	13-03-96 30-01-88 08-11-90 14-01-88 04-02-92 08-04-93 13-01-88 19-10-95
US 4533637 A	06-08-85	JP 1703020 C JP 57194787 A JP 63018465 B AU 8417282 A EP 0066284 A	14-10-92 30-11-82 19-04-88 02-12-82 08-12-82
EP 0392608 A	17-10-90	US 5102564 A US 5094761 A AT 127152 T AT 124422 T AU 642867 B AU 5317490 A CA 2013487 A CN 1046574 A DE 6902040B D DE 6902040B T DE 69021920 D DE 69021920 T EP 0392606 A ES 2076290 T ES 2073507 T JP 3019978 A	07-04-92 10-03-92 15-09-95 15-07-95 04-11-93 18-10-90 12-10-90 31-10-90 03-08-95 04-01-96 05-10-95 02-05-96 17-10-90 01-11-95 16-08-95 29-01-91

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 97/01581

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0392608 A		PT 93730 B PT 93758 B US 5234610 A AT 107351 T CA 2013486 A DE 69009833 D DE 69009833 T EP 0392607 A ES 2055298 T IE 63503 B JP 3014679 A PT 93731 B AU 642866 B AU 5317290 A CA 2013485 A,C CN 1054605 A JP 3259986 A US 5552378 A US 5580851 A US 5635238 A US 5571782 A US 5543157 A	30-08-96 30-08-96 10-08-93 15-07-94 12-10-90 21-07-94 27-10-94 17-10-90 16-08-94 03-05-95 23-01-91 30-08-96 04-11-93 12-09-91 06-09-91 18-09-91 20-11-91 03-09-96 03-12-96 03-06-97 05-11-96 06-08-96
FR 2596617 A	09-10-87	NONE	